

EP 13.283 (4)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

AH

Docket # 3442

Inv. T. Kawase et al.

SN: 081843, 124

PUBLICATION NUMBER : 01037833
PUBLICATION DATE : 08-02-89

APPLICATION DATE : 03-08-87
APPLICATION NUMBER : 62194128

APPLICANT : NIPPON MINING CO LTD;

INVENTOR : YAMAMOTO HIROMASA; KANO MANABU; ODA OSAMU;

INT.CL. : H01L 21/208 C30B 29/42 // C30B 27/02

TITLE : SEMI-INSULATING GAAS SINGLE CRYSTAL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a GaAs high resistance crystal, which is hardly dispersed, with excellent reproducibility by intentionally adding a fixed quantity or more of carbon to a GaAs crystal.

CONSTITUTION: A middle donor probably having an approximately intermediate energy level is related to the increase of the resistance of GaAs besides three level of the natural defect EL2 of GaAs, Si as a shallow donor and C as a shallow acceptor. The fines of C having high purity are weighed, a fixed quantity of fines are introduced into a pBN crucible, and Ga, As and B₂O₃ are admitted and these substances are melted. A fixed quantity of C is method into a GaAs melt. C is doped so that the concentration of C is made lower than that of a crystal natural defect EL2 forming a donor level higher and deeper than middle donor concentration at that time, and the concentration of Si is made lower than that of C. When a single crystal is pulled up from the melt, a fixed quantity of C corresponding to a segregation coefficient can be doped into a GaAs crystal in desired concentration with excellent reproducibility, thus acquiring a semi-insulating GaAs crystal with superior reproducibility.

COPYRIGHT: (C) JPO

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-37833

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月8日

H 01 L 21/202
C 30 B 29/42
C 30 B 27/02

7630-5F
8518-4G
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 半絶縁性GaAs単結晶

⑯ 特 願 昭62-194128

⑰ 出 願 昭62(1987)8月3日

⑱ 発 明 者 山 本 裕 正 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社
電子材料・部品研究所内

⑲ 発 明 者 加 納 学 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社
電子材料・部品研究所内

⑳ 発 明 者 小 田 修 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社
電子材料・部品研究所内

㉑ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区赤坂1丁目12番32号

㉒ 代 理 人 弁理士 大日方 富雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

半絶縁性GaAs単結晶

2. 特許請求の範囲

カーボン濃度がミドルドナー濃度よりも高くかつ深いドナーレベルを形成するEL2の濃度よりも低くなるようにカーボンをドーピングし、かつシリコン濃度をカーボン濃度より低くしたことを特徴とする半絶縁性GaAs単結晶。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、化合物半導体単結晶の製造技術に関し、例えば半絶縁性GaAs単結晶を製造する場合に利用して効果的な技術に関するものである。

【従来技術】

化合物半導体単結晶を製造する方法は、当該結晶の原料融液に種結晶を浸漬してこれを引上げて行く方法や、結晶の原料融液を徐々に固化させて行く方法が用いられる。特にGaAs単結晶は前者に属するLEC法(液体封止チョクラルスキー

法)や、後者に属するGFF法(グラディエント・フリージング法)やHB法(水平ブリッジマン法)により実用的な単結晶育成が行われる。GaAs単結晶は、電子移動度が大きく、高速ICや、高周波用のFET用の基板として用いられているが、このための結晶としては、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗率であることが必要とされる。このような高抵抗のGaAs単結晶は、LEC法ではGeとAsの直接合成法を用いて、またHB法では、GeをドーピングするかまたはpBN製ポートをを用いて、育成することができる。

【発明が解決しようとする問題点】

しかし、従来の方法では高抵抗結晶を再現性良く育成することが困難であり、育成結晶の精方向上下や、結晶から切り出したウェハの中央部と周辺部で抵抗値が異なる等の問題点を有していた。

また、GaAs電子デバイスは通常FETとして作成されているが、このFETを作るためには、高抵抗GaAs基板にSi、Se等の深いドナーとなる不純物をイオン注入により基板中に打ち込

み、熱処理してこれらを活性化させ、結晶表面に電気伝導性のある活性層を形成する必要がある。しかし、結晶中のカーボンは浅いアクセプターとして働くために、カーボン量が多いと注入したドナー不純物の一部がカーボンによって補償され、活性化率が低下する。またイオン注入後の活性化熱処理においては、GaAsのディープドナーとなるGaAsの固有欠陥であるEL2の濃度が表面近傍で低下するが、カーボン濃度が高いと表面近傍でEL2濃度がカーボン濃度を下回り、結晶表面をP型の低抵抗層とさせてしまう。このような低抵抗化がおこると、半導体領域により分離された基板表面の活性領域間が導通され、分子間分離ができなくなり、高抵抗であるというGaAs単結晶の特徴が活かせなくなる。

また、GaAsが半導体化する機構は、ディープドナーとなるGaAsの固有欠陥EL2と、浅いドナーとなるSi、浅いアクセプターとなるカーボンCがバランスすることによると考えられていた。すなわち、それぞれの濃度が $EL2 > C$

$> Si$ となる時にGaAsは半導体性となる。もしCがEL2よりも多くなると、結晶はP型の低抵抗となる。また、SiがCよりも多くなるとn型の低抵抗となる。すなわち、半導体性を保つためには、カーボン濃度はEL2濃度より少なく、かつ、Si濃度よりも多くなくてはならない。

しかし、本発明者は、実際の単結晶の育成において、頻りに結晶の一部の抵抗率が $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の程度に低下することが起こることから、このような3単位モデルがGaAsの半導体性機構を十分に説明できるものではないことを実験的に見出した。すなわち、赤外吸収測定によるEL2濃度の分析、FTIR（フーリエ変換型赤外分析）によるカーボン濃度の分析、SIMS（Secondary Ion Mass Spectrometry）によるSi濃度の分析によって、上述の3単位モデルによる高抵抗化条件（ $EL2 > C > Si$ ）が満足されているような場合にあって、 $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の低抵抗化は起こることを見出した。このような低抵抗化

はSi濃度がC濃度を上回ったことでは説明できない。理論的計算によれば、Si濃度がC濃度を上回った場合においては通常抵抗率は $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度となるのである。

以上のことから、本発明者は、GaAsの高抵抗化にはEL2、C、Siの3つの単位以外に別の単位、おそらくは中程度のエネルギー準位を有するミドルドナーが半導体性化に関与しているとの見解に到達した。実際、 $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度に低抵抗化した結晶について、その抵抗率の温度依存性を測定したところ、活性化エネルギーは0.45～0.60 eVであり、発明者の考えた4単位モデルの仮説を裏付ける実験結果が得られた。

このミドルドナーが支配的になる温度は正確には明らかでないが、実際の単結晶育成においては、育成後の冷却過程において、ミドルドナーが支配的な温度領域を通らなくてはならず、従って結晶による半導体性化機構から判るように、浅いアクセプター単位となるカーボンの濃度がEL2濃度

とこのようなミドルドナーの濃度の中間にあれば、結晶がいかなる熱履歴を経ても、結晶は高抵抗となる。実際、種々の抵抗率の結晶のカーボン濃度をFTIR法により分析した結果、第1図のように一定量以上のカーボン濃度を有する結晶では高抵抗となっていた。なお、第1図においてカーボン濃度（C）は、式 $[C] = f \times \Delta \times \alpha$ で与えられる。ここで、fは換算係数、 Δ は半値幅、 α は吸収係数であり、算出の際の換算係数fは $2.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ である。

本発明は以上のようなGaAsに関する実験データをもとに考案したもので、カーボンを所定量以上意図的に結晶に添加することにより、バラツキの少ない高抵抗結晶を再現性良く得る技術を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段、および作用】

GaAs単結晶を育成する方法は、前述したように、商業的には主としてLEC法とHB法があるが、ここでは特にLEC法について述べる。しかし、HB法であっても、カーボンのドーピング

法の原理は同じである。

LEC法でGaAs単結晶を育成する場合、高純度のGaとAsをpBNルツボの中に入れ、さらにB₂O₃を液体封止剤として入れて、高圧容器内でGaとAsを直接合成させ、GaAs融液とする。この際B₂O₃は溶解してGaAs融液上に浮き、封止剤としてAsの溶解を防止するのに役立つ。LEC法では、種結晶をこの溶解したGaAsに浸し、種結晶とルツボを回転させながら、種結晶を一定速度で引上げ、単結晶を育成する。結晶中のカーボン量はこの際、既に原料のGa、Asに混入していたカーボンか、あるいは雰囲気ガス中のCOガスがB₂O₃中に溶解し、これがGaと反応して還元されて溶解GaAs中に入り、さらに育成した結晶中に入るものと思われる。しかし、pBNルツボやグラファイト製ホットゾーン等を充分ベーキングし、また高純度のArガスを使用すれば、引上げたGaAs単結晶中のカーボン濃度は充分に低減させることができ、通常はFTIR法の定量下限の $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下と

なる。本発明におけるように、カーボン量を制御して、結晶の高抵抗化を行うためには、上記のようなカーボンを積極的にドーピングしない結晶育成において得られた結晶中のカーボン量が少ないことが前提条件となる。

結晶中に入るカーボン濃度のバックグラウンドが小さい以上のような単結晶育成条件において、結晶中にカーボンを所定量ドーピングするには以下のような方法が考えられる。

(1) カーボンを直接原料中に添加する方法

LEC法、HB法においては高純度カーボンの微粉末を秤量して所定量をpBNルツボまたはpBNポートに入れ、さらにGa、As、B₂O₃を入れてこれを溶解する。GaAs融液中には所定量のカーボンが溶解するので、この融液から単結晶を引き上げることにより、偏析係数に応じた一定量のカーボンを結晶中に含有させることができる。

(2) ルツボのカーボンコーティングによる方法

pBNルツボまたはpBNポートにアルコール

エタノール等の液体炭素化合物を入れ、これを熱分解させるか、またはCCl₄等を用いたCVD法でカーボンをルツボ内面にコーティングする。このように、カーボンをコーティングしたルツボまたはポートを用いてGaAs融液を作成すると、容器表面にコーティングされたカーボンがGaAs融液中に溶解するので、融液から単結晶を引上げることにより、偏析係数に応じた一定量のカーボンを結晶中に含有させることができる。

(3) 雰囲気ガス中にガス状の炭素化合物を所定量混入させる方法

単結晶の育成では、LEC法ではAr、N₂等のガスを用いるが、HB法では前記のようなガスは使用せず真空の封管を用いる。いずれの方法においても、CO₂、CH₄、C₂H₂等の気体炭素化合物を一定量雰囲気ガスまたは真空封管中に導入し、これら炭素化合物とGaAs融液との反応によってカーボンを融液中にドーピングすることにより、これから育成する単結晶中にカーボンをドーピングすることができる。

以上述べた方法により、カーボンを所定量ドーピングさせたGaAs単結晶を育成することにより、所望の高抵抗率のGaAs結晶を再現性良く得ることができる。また、FET等の素子作成の際は基板のウェハー間およびロット間の電気特性のバラツキが製品歩留りの低下をもたらすが、本発明によりこれらのバラツキを著しく低減させることができ、もって最終工程の製品歩留りを大幅に改善することができる。

【実施例】

高圧単結晶引上げ装置を用いてLEC法によりGaAs単結晶の育成を行った。炉内で使用するpBNルツボおよびその近傍のホットゾーンと呼ばれるグラファイト製構成部品はあらかじめ真空中1150℃でベーキングを行った。原料Ga、Asは7N(99.99999%)の高純度品を使用し、6インチ径のpBNルツボへ高純度のグラファイト粉末をGaAs融液中のカーボン濃度が約 $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ となるように入れる。このときカーボンの偏析係数を考慮して添加量を決定する。

ついでG・AおよびA・Sを入れ、その上に封止剤となるB・Oを入れた。これを炉内で直接合成後、融解し、種結晶を浸漬して速度 9 mm/h で引上げた。育成時雰囲気はA・rガス、 2.0 atm とし、結晶育成後は約8時間かけて室温まで徐冷した。

育成した2~3インチ径のG・A・S単結晶の抵抗率は結晶上部から下部まで $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の高抵抗率であった。第2図(a)にカーボンをドーブした場合、第2図(b)にカーボンをドーブしない場合の育成結晶の成長方向の抵抗率分布を示す。G・A・S単結晶の抵抗率は育成時の融液組成の影響を受けるが、第2図(a)、(b)は両方ともほぼストイキオメトリな組成の融液より育成した結晶である。また、上記条件で結晶を何本か育成し、その再現性を調べた。

その結果、本実施例によれば100%の歩留りで高抵抗結晶が得られることがわかった。一方カーボンをドーブしない場合にあっては育成した結晶のうち全域で $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 以上となる高抵抗結晶は8本中1本のみであり、残りの結晶は一部が

$10^3\sim 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 程度に低抵抗化していた。

さらに、本実施例により得られた高抵抗結晶の移動度は $4500\sim 8000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ であった。また窒化シリコン膜を保護膜とするキャップアニール法による活性化熱処理に対しては、良好な熱安定性を示し、熱変性は起こさなかった。育成結晶のEPD(エッチピット密度)はカーボンドープの有無に関係なく $1\times 10^3\sim 3\times 10^4\text{ cm}^{-2}$ であった。FTIR法によるカーボンドープ結晶のカーボン濃度は $2\times 10^{18}\sim 4\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ であり、各結晶間のばらつきは小さかった。

また、本実施例の育成結晶のEL2濃度は $1.3\times 10^{18}\sim 1.5\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ とほぼ一定であった。

以上説明したようにこの発明は、G・A・Sの高抵抗化にはEL2、カーボン、Siの3つの単位以外に中程度のエネルギー単位を有するミドルドナーが半導体性化に関与しているとの知見に基づいて、浅いアクセプター単位となるカーボンの濃度を、EL2濃度とミドルドナー濃度との間になる

ようにG・A・S単結晶を形成した。ミドルドナーの濃度は多い場合で $2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 程度に達する。

従って、他の育成条件が整えばカーボン濃度が $2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 程度でも $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の抵抗率を有するG・A・S単結晶を得ることが可能である。ただし、FTIR法による分析結果を示す第1図からも明らかなように、カーボン濃度の高い方が抵抗率が安定して高くなる。

カーボン濃度がミドルドナー濃度に近い場合には、結晶の成長速度やその勾配、引上げ速度、冷却速度その他諸々の育成条件との関係で抵抗率はばらつくことが多い。しかもこれら諸々の条件をどのように選択すれば例えば $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ のような高抵抗率を得ることができるのか充分に分かっていない。一方、FTIR法による分析結果を示す第1図からも明らかなように、カーボン濃度を $3.5\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 以上とすることにより、100%近い歩留りで $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の高抵抗率のG・A・S単結晶を得ることができる。

従って現段階では、 $3.5\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ をカーボン濃度の下限とするのが良い。ここでは、 $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ を高抵抗率の一応の目安としたが、 $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ よりも高い抵抗率にするためには、それに応じてカーボン濃度の下限を高くすればよい。
[発明の効果]

半導体性G・A・S単結晶の製造において、カーボン濃度をミドルドナー濃度よりも高くかつEL2濃度よりも低くなるようにカーボンをドーブし、かつシリコン濃度をカーボン濃度より低くしたことにより、熱安定性が良好で、結晶成長方向に沿って一様かつ高い抵抗率を有する半導体性G・A・S単結晶を再現性良く得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、半導体性G・A・S単結晶におけるカーボン濃度と抵抗率との関係を示す説明図。

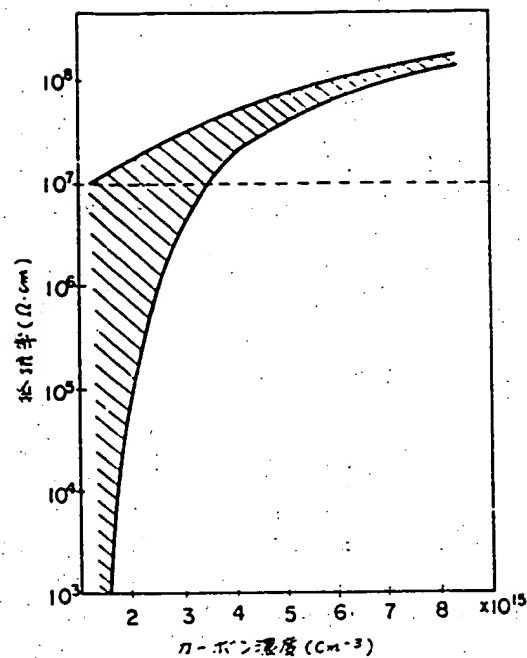
第2図(a)は本発明を適用して得られたG・A・S単結晶における結晶成長方向に沿った抵抗率の変化を示すグラフ。

第2図(b)はカーボンをドーブしなかった場

合のG・A・A単結晶の結晶成長方向に沿った抵抗率の変化を示すグラフである。

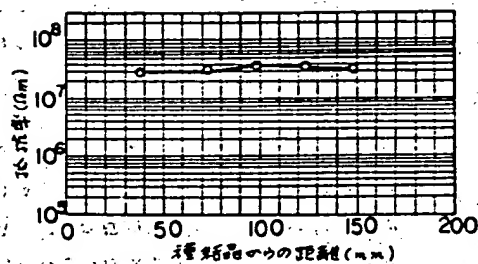
第 1 図

代理人 弁理士 大日方富雄
弁理士 寛 船 博 司



第 2 図

(a)



(b)

